

监测技术 ·

# 固相萃取气相色谱法测定水中痕量六六六和滴滴涕

穆 肃, 刘 雯

(江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036)

**摘要:**建立了固相萃取气相色谱测定水质中六六六、滴滴涕的方法, 详尽地叙述了水样预处理过程。方法检测限较低,  $\gamma$ -六六六和  $\delta$ -六六六为 1 ng/L,  $\alpha$ -六六六、 $\beta$ -六六六和 pp-DDE 为 2 ng/L, op-DDT 和 pp-DDT 为 3 ng/L, pp-DDD 为 4 ng/L。加标回收率在 88%~93% 之间, 回收较好, 相对标准差均 < 2.5%, 精密度好。方法快速、简便, 避免了液液萃取的繁多手续。

**关键词:**六六六; 滴滴涕; 固相萃取; 气相色谱法; 水质

**中图分类号:** O657.7<sup>+1</sup>      **文献标识码:** B      **文章编号:** 1006-2009(2004)05-0025-02

## To Detect Trace BHC and DDT in Water with Solid Phase Extraction-Gas Chromatography

MU Su, LIU Wen

(Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036, China)

**Abstract:** To detect trace BHC and DDT in water with solid phase extraction-gas chromatography. The pre-treatment of water sample was studied. This method's detection limit was low, for  $\gamma$ -BHC and  $\delta$ -BHC, it was 1 ng/L,  $\alpha$ -BHC and  $\beta$ -BHC and pp-DDE were 2 ng/L, op-DDT and pp-DDT were 3 ng/L, pp-DDD was 4 ng/L. Standard recovery rate was between 88% and 93%. Relative standard deviation was less 2.5%. This method was fast and simple.

**Key words:** BHC; DDT; Solid phase extraction; Gas chromatography; Water quality

六六六、滴滴涕 (DDT) 作为农药曾经被广泛使用, 有生物积累性, 其中  $\gamma$ -六六六有中等毒性, DDT 有致癌变效应, 且在环境中较难降解, 虽已被禁用多年, 但对土壤、水质仍具有长期的潜在影响。

今采用固相萃取气相色谱法 (SPE-GC)<sup>[1-4]</sup> 来分析水体中的六六六和滴滴涕, 避免了液液萃取的繁多步骤, 取得了较好的效果。

### 1 试验

#### 1.1 主要仪器与试剂

HP-6890 气相色谱仪, 电子捕获检测器 (ECD); HP-PAS-1701 毛细管柱, 30 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  0.25  $\mu$ m, (14% 氰丙基苯基) 甲基聚硅氧烷固定液; 固相萃取小柱, C<sub>18</sub> 农药类; 自动氮吹浓缩仪。环己烷, 色谱纯;  $\gamma$ -六六六、 $\delta$ -六六六、 $\alpha$ -六六六、 $\beta$ -六六六、pp-DDE、op-DDT、pp-DDD、pp-DDT

标准溶液和标准混合溶液, 国家环保总局标准物质研究所; 实验用水去离子亚沸水。

#### 1.2 色谱条件<sup>[5]</sup>

柱温 120  $\xrightarrow{5 / \text{min}}$  220 (保持 10 min)  $\xrightarrow{10 / \text{min}}$  250 (保持 3 min); 进样口温度 250, 检测器温度 280; 载气 (高纯氮) 2 mL/min; 尾吹气 (高纯氮) 28 mL/min; 分流比 1:10。

#### 1.3 水样采集及保存

采样瓶需严格清洗, 烘干, 并经抽检不得含有测定干扰物。水样采集后应立即分析, 否则置 4 储存, 最多 7 d。

#### 1.4 试样预处理<sup>[1]</sup>

收稿日期: 2003-06-03; 修订日期: 2004-06-27

作者简介: 穆 肃 (1973-), 男, 河南郑州人, 助理工程师, 学士, 从事环境监测工作。



### 1.4.1 C<sub>18</sub>固体萃取小柱老化

(1)洗涤 先用环己烷 10 mL 淋洗 C<sub>18</sub>小柱2次(注满小柱2次),起初可用抽气泵抽气,使小柱中的环己烷滴入浓缩瓶,关闭抽气泵,待环己烷液面接近底部(停止滴落)时,再打开抽气泵,抽干。

(2)活化 用甲醇 10 mL 连续淋洗 C<sub>18</sub>小柱2次(注满小柱2次),淋洗中不可让甲醇液面到达底部。当甲醇液面快到达底部时,用实验水 10 mL 连续淋洗小柱2次,以去除杂质。

### 1.4.2 富集

取水样 1 000 mL,经 60 微孔滤膜(混合纤维素酯)过滤,滤液流入试剂瓶中。趁 C<sub>18</sub>小柱未干时,以固相萃取装置富集水样,用真空泵在175 hPa 压力下以 10 mL/min 流量抽滤,约需 2 h。将氮均匀通过 C<sub>18</sub>小柱,将其吹干(一般需 15 min ~ 20 min)。把 C<sub>18</sub>小柱放入离心机,以 400 r/min 离心 15 min ~ 20 min,使有机物均匀聚集。

### 1.4.3 浓缩

用环己烷 15 mL 冲洗 C<sub>18</sub>小柱,在重力作用下自然下滴,充分解吸,收集洗脱液于小烧杯内,再倒入自动氮吹浓缩仪专用氮吹瓶中,用环己烷荡洗小烧杯3次,并入氮吹瓶,在 70 条件下,用高纯氮吹扫浓缩至 1.0 mL(或 < 1.0 mL,再用环己烷定容至 1.0 mL)进色谱仪测定。以保留时间定性,外标法定量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准色谱图

40 μg/L 六六六、DDT 标准样品色谱图见图 1。

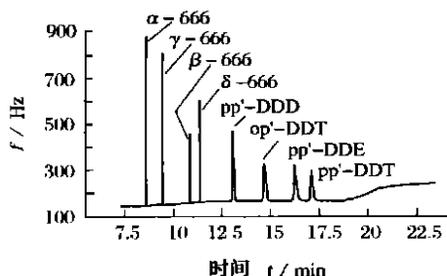


图 1 标准样品色谱峰

### 2.2 标准曲线和检测限

六六六和 DDT 标准曲线和检测限见表 1。

表 1 标准曲线和检测限

农药种类	回归方程	相关系数	检测限 / (ng L <sup>-1</sup> )
六六六	$y = 1.5 \times 10^4 x - 94$	0.999 4	1
六六六	$y = 5.4 \times 10^3 x + 30$	0.999 4	2
六六六	$y = 1.3 \times 10^4 x - 68$	0.999 4	1
六六六	$y = 1.2 \times 10^4 x - 98$	0.999 2	2
pp'-DDE	$y = 1.1 \times 10^4 x - 39$	0.999 3	2
op'-DDT	$y = 5.6 \times 10^3 x - 5$	0.999 5	3
pp'-DDD	$y = 7.3 \times 10^3 x - 94$	0.999 4	4
pp'-DDT	$y = 6.2 \times 10^3 x - 94$	0.999 4	3

### 2.3 加标回收率

在实验室配制的 7 个模拟水样 1 000 mL 中加入六六六、DDT 0.1 μg,作回收率试验,结果表明,4 种六六六和 4 种 DDT 的加标回收率在 88 % ~ 93 % 之间,回收较好。

### 2.4 精密度

取同一样品分别进行 7 次固相萃取色谱测定,4 种六六六和 4 种 DDT 的相对标准差均 < 2.5 %,精密度较好。

固相萃取法具有对有机物吸附力强,前处理速度快,操作简便,有机溶剂用量少等特点,是在测定半挥发性有机物中,一个很有应用前景的前处理方法。

### [参考文献]

- [1] 周 雯,穆 肃. 固相萃取与 GC/MS 联用分析测定低浓度水中半挥发性有机化合物[A]. 江苏省饮用水部分重点有机污染物水平调查及相关控制浓度的确立论文汇编[C]. 南京: 2000. 1 ~ 8.
- [2] 邢凤琴,张志强. 河水中半挥发性有机物测定方法的研究[J]. 同济大学学报(医学版),2001,22(2): 10 ~ 12.
- [3] 李英琴,盛丽霞. 饮用水中半挥发性有机物的 GC/MS 分析方法研究[J]. 油气田环境保护,1996,6(4): 39 ~ 43.
- [4] 计定安,张德书. 饮用水中半挥发性有机物的定性检测[J]. 四川环境,1999,18(2): 38 ~ 41.
- [5] 美国 EPA 环境监测系统实验室. EPA525 液-固提取毛细管气相色谱/质谱法检测饮用水中有机物[M]. 1989.